

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-168156

(43)Date of publication of application : 16.06.1992

(51)Int.Cl.

C08L 79/08

C08G 59/40

H01B 1/20

(21)Application number : 02-293544

(71)Applicant : TOMOEGAWA PAPER CO LTD

(22)Date of filing : 01.11.1990

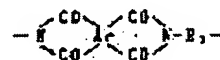
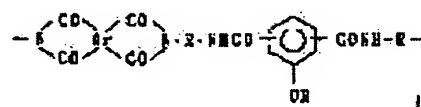
(72)Inventor : KIYOHARA TADASHI  
HASHIMOTO TAKESHI

## (54) ELECTRICALLY CONDUCTIVE RESIN COMPOSITION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title thermosetting resin composition excellent in coating stability, electrical conductivity, heat and solvent resistance and adherability by dispersing an electrically conductive substance in a resin composition consisting mainly of a specific polyamide-imide resin and epoxy resin.

CONSTITUTION: The objective composition can be obtained by dispersing, in a composition consisting mainly of (A) 60-99wt.% of a polyamide-imide resin made up of recurring unit of formula I [Ar is tetravalent aromatic group where four COs are directly bound to different Cs, respectively, and respective pairs of COs are bound to Cs adjacent to each other in Ar; R is 1-12C alkylene, of formula II (R1 and R2 are each H, lower alkyl, etc.-), etc.] or polyamide-imide resin made up of irregularly arranged two kinds of recurring unit of the formula I and formula III (R3 is aliphatic, aromatic or alicyclic divalent organic group) with the unit of the formula III accounting for ≤60mol% of the unit of the formula I, with an intrinsic viscosity of 0.1-5dl/g and (B) 1-40wt.% of an epoxy resin, (C) an electrically conductive substance.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-168156

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

C 08 L 79/08  
C 08 G 59/40  
H 01 B 1/20

識別記号

LRC  
NKA

庁内整理番号

8830-4J  
8416-4J  
7244-5G

⑭ 公開 平成4年(1992)6月16日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全8頁)

⑮ 発明の名称 導電性樹脂組成物

⑯ 特 願 平2-293544

⑰ 出 願 平2(1990)11月1日

⑱ 発 明 者 清 原 紀 静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社巴川製紙所技術  
研究所内

⑲ 発 明 者 橋 本 武 司 静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社巴川製紙所技術  
研究所内

⑳ 出 願 人 株式会社巴川製紙所 東京都中央区京橋1丁目5番15号

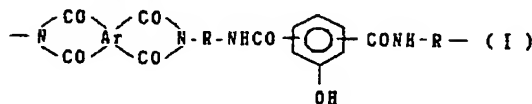
明 細 書

1. 発明の名称


導電性樹脂組成物

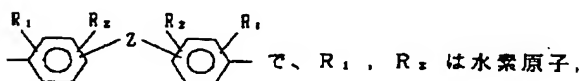
2. 特許請求の範囲

(1) 下記一般式(I)



(但し、Aは4価の芳香族有機基であり、4個のカルボニル基が、それぞれ別の炭素原子に直接結合し、かつ各対のカルボニル基はA基中における隣接炭素原子に結合し、Rは、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>の

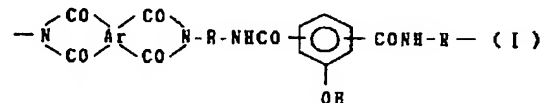
アルキレン基、、または




低級アルキル基、ハロゲン原子、ニトリル基、ニトロ基、アルコキシ基、水酸基を示し、Zは直接結合、酸素原子、硫黄原子、>C=O、-CH<sub>2</sub>-、

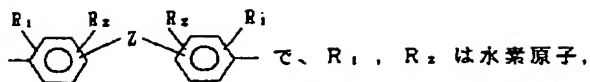
-SO-、-SO<sub>2</sub>-を示す)で表わされる繰り返し単位よりなり、固有粘度0.1～5.0 dl/gを有するポリアミドイミド樹脂60～99重量%とエポキシ樹脂1～40重量%とを主成分とする樹脂組成物に導電性物質を分散してなることを特徴とする導電性樹脂組成物。

(2) 下記一般式(I)及び一般式(II)



(但し、式中、Aは、4価の芳香族有機基であり、4個のカルボニル基が、それぞれ別の炭素原子に直接結合し、かつ各対のカルボニル基はA基中における隣接炭素原子に結合し、Rは、C<sub>1</sub>

～C<sub>12</sub>のアルキレン基、、または



低級アルキル基、ハロゲン原子、ニトリル基、ニトロ基、アルコキシ基、水酸基を示し、Zは直接結合、酸素原子、硫黄原子、 $>C=O$ 、 $-CH_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ を示し、R<sub>2</sub>は脂肪族、芳香族、脂環式の二価の有機基を示す)で表わされる繰り返し単位が不規則に配列され、かつ一般式(Ⅱ)で表わされる繰り返し単位が一般式(Ⅰ)で表わされる繰り返し単位に対して60モル%以下で含有され、固有粘度0.1~5.0 dl/gを有するポリアミドイミド樹脂60~99重量%とエポキシ樹脂1~40重量%とを主成分とする樹脂組成物に導電性物質を分散してなることを特徴とする導電性樹脂組成物。

### 3. 発明の詳細な説明

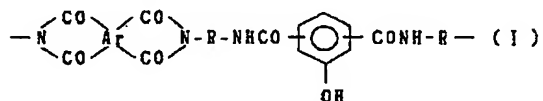
#### (産業上の利用分野)

本発明は導電性樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、熱硬化型導電性耐熱樹脂組成物に関する。(従来の技術)

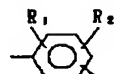
ためになされたもので目的の一つは溶媒溶解性、塗料安定性等に優れた導電性樹脂組成物の塗液を提供することであり、他の目的は接着強度が高く、耐熱性の優れた塗膜を形成する導電性樹脂組成物を提供することにある。

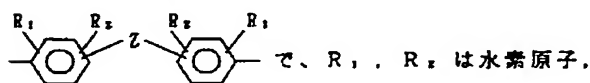
#### (課題を解決するための手段)

本発明の導電性樹脂組成物の一つは、一般式(Ⅰ)



(式中、Arは4価の芳香族有機基であり、4個のカルボニル基が、それぞれ別の炭素原子に直接結合し、かつ各対のカルボニル基はAr基中における隣接炭素原子に結合し、Rは、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>の

アルキレン基、、または



近年、電子部品は、高集積化、高信頼性化が特に求められている。これに関連して、電子部品や電気機器の保管、輸送に際しての静電気によるトラブルや電磁波障害を防ぐため、それらのケーシングや収納箱あるいは包装等に電氣的接続や電気回路の形成を目的とした優れた導電性材料の開発が望まれ、導電性塗料、導電性インキ等、種々の提案がなされ、注目されている。

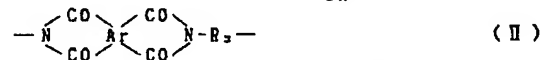
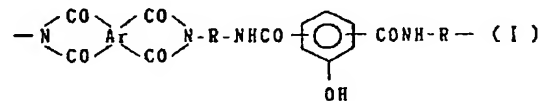
しかし、これまでに広く一般に知られている導電性材料としては、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、ABS樹脂、ポリサルフォン樹脂、ポリエーテル樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂等に導電性粒子や導電性繊維を分散させて形成したものがあげられる。これらの導電性材料は、溶媒溶解性、塗料安定性、耐熱性等が十分でなく、また熱硬化温度が高いとか、接着温度が高過ぎることなど、特性上の難点や取扱いの上での問題点がある。

#### (発明が解決しようとする課題)

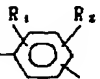
本発明は上述した従来技術の問題点を解消する

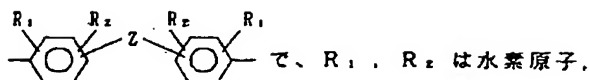
低級アルキル基、ハロゲン原子、ニトリル基、ニトロ基、アルコキシ基、水酸基を示し、Zは直接結合、酸素原子、硫黄原子、 $>C=O$ 、 $-CH_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ を示す)で表わされる繰り返し単位よりなり、固有粘度0.5~5.0 dl/gを有するポリアミドイミド樹脂60~99重量%とエポキシ樹脂1~40重量%とを主成分とする樹脂組成物に導電性物質を分散してなることを特徴とする。

本発明の他の導電性樹脂組成物は、一般式(Ⅰ)及び一般式(Ⅱ)



(式中、Arは、4価の芳香族有機基であり、4個のカルボニル基がそれぞれ別の炭素原子に直接結合し、かつ、各対のカルボニル基は、Ar基中における隣接炭素原子に結合し、Rは、C<sub>1</sub>~

$C_{12}$ のアルキレン基、、または



低級アルキル基、ハロゲン原子、ニトリル基、ニトロ基、アルコキシ基、水酸基を示し、 $Z$ は直接結合、酸素原子、硫黄原子、 $>C=O$ 、 $-CH_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ を示し、 $R_1$ は脂肪族、芳香族、脂環式の二価の有機基を示す)で表わされる繰返し単位が不規則に配列され、かつ一般式(II)で表わされる繰返し単位が一般式(I)で表わされる繰返し単位に対して60モル%以下で含有され、固有粘度0.5~5.0 dl/gを有するポリアミドイミド樹脂60~99重量%とエポキシ樹脂1~40重量%とを主成分とする樹脂組成物に導電性物質を分散してなることを特徴とする。

なお、本発明において、固有粘度とは、樹脂濃度0.5 g/dlのN-メチル-2-ピロリドン溶液の30℃における測定値を意味する。

ルアミド、 $N,N'$ -ビス(2-アミノフェニル)-2-ヒドロキシフタルアミド、 $N,N'$ -ビス(3-アミノフェニル)-2-ヒドロキシフタルアミド、 $N,N'$ -ビス(4-アミノフェニル)-2-ヒドロキシフタルアミド、 $N,N'$ -ビス(2-アミノフェニル)-3-ヒドロキシフタルアミド、 $N,N'$ -ビス(3-アミノフェニル)-3-ヒドロキシフタルアミド、 $N,N'$ -ビス(4-アミノフェニル)-3-ヒドロキシフタルアミド、 $N,N'$ -ビス(4-アミノ-3,5-ジメチルフェニル)-5-ヒドロキシイソフタルアミド、 $N,N'$ -ビス(4-アミノ-3,5-ジメチルフェニル)-2-ヒドロキシテレフタルアミド、 $N,N'$ -ビス(4-アミノ-3,5-ジメチルフェニル)-2-ヒドロキシフタルアミド、 $N,N'$ -ビス(4-アミノ-3,5-ジメチルフェニル)-3-ヒドロキシフタルアミド、 $N,N'$ -ビス(4-アミノ- $n$ -ブチル)-5-ヒドロキシイソフタルアミド、 $N,N'$ -ビス(4-アミノ- $n$ -ヘキシル)-5-ヒドロキシイソフタルアミド、 $N,N'$ -ビス(4-アミノ- $n$ -ドデシル)-5-ヒドロキシイソフタルアミド、 $N,N'$ -ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)-

本発明において使用する前記一般式(I)で表わされる繰返し単位よりなるポリアミドイミド樹脂は、一般式(III)



(式中、 $R$ は前記の意味を有する)で表わされる両末端にアミノ基を有するジアミン化合物とテトラカルボン酸二無水物誘導体とを重合反応させることによって得ることができる。

一般式(III)で表わされるジアミン化合物としては、例えば次の化合物があげられる。

$N,N'$ -ビス(2-アミノフェニル)-5-ヒドロキシイソフタルアミド、 $N,N'$ -ビス(3-アミノフェニル)-5-ヒドロキシイソフタルアミド、 $N,N'$ -ビス(4-アミノフェニル)-5-ヒドロキシイソフタルアミド、 $N,N'$ -ビス(2-アミノフェニル)-2-ヒドロキシテレフタルアミド、 $N,N'$ -ビス(3-アミノフェニル)-2-ヒドロキシテレフタルアミド、 $N,N'$ -ビス(4-アミノフェニル)-2-ヒドロキシテレフタ

5-ヒドロキシイソフタルアミド、 $N,N'$ -ビス(4-(4-アミノフェニルスルフィニル)フェニル)-5-ヒドロキシイソフタルアミド、 $N,N'$ -ビス(4-(4-アミノフェニルスルフェニル)フェニル)-5-ヒドロキシイソフタルアミド、 $N,N'$ -ビス(4-(4-アミノフェニルスルホニル)フェニル)-5-ヒドロキシイソフタルアミド、 $N,N'$ -ビス(4-(4-アミノフェニル)フェニル)-5-ヒドロキシイソフタルアミド、 $N,N'$ -ビス(4-(4-アミノベンゾイル)フェニル)-5-ヒドロキシイソフタルアミド、 $N,N'$ -ビス(4-(4-アミノベンジル)フェニル)-5-ヒドロキシイソフタルアミド、 $N,N'$ -ビス(3-(3-アミノフェノキシ)フェニル)-5-ヒドロキシイソフタルアミド、 $N,N'$ -ビス(3-(3-アミノフェニルスルフィニル)フェニル)-5-ヒドロキシイソフタルアミド、 $N,N'$ -ビス(3-(3-アミノフェニルスルフェニル)フェニル)-5-ヒドロキシイソフタルアミド、 $N,N'$ -ビス(3-(3-アミノフェニルスルホニル)フェニル)-5-ヒドロキシイソフタルアミド、 $N,N'$ -ビス(3-(3-アミノフェニル)フェニル)-5-ヒドロキシ

イソフタルアミド、N,N'-ビス(3-(3-アミノベンゾイル)フェニル)-5-ヒドロキシイソフタルアミド、N,N'-ビス(3-(3-アミノベンジル)フェニル)-5-ヒドロキシイソフタルアミド、N,N'-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)-4-ヒドロキシイソフタルアミド、N,N'-ビス(4-(4-アミノフェニルスルフィニル)フェニル)-4-ヒドロキシイソフタルアミド、N,N'-ビス(4-(4-アミノフェニルスルフェニル)フェニル)-4-ヒドロキシイソフタルアミド、N,N'-ビス(4-(4-アミノフェニルホルニル)フェニル)-4-ヒドロキシイソフタルアミド、N,N'-ビス(4-(4-アミノフェニル)フェニル)-4-ヒドロキシイソフタルアミド、N,N'-ビス(4-(4-アミノベンゾイル)フェニル)-4-ヒドロキシイソフタルアミド、N,N'-ビス(4-(4-アミノベンジル)フェニル)-4-ヒドロキシイソフタルアミド、N,N'-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)-2-ヒドロキシテレフタルアミド、N,N'-ビス(4-(4-アミノフェニルスルフィニル)フェニル)-2-ヒドロキシテレフタルアミド、N,N'-ビス(4-(4-アミノベンジル)フェニル)-2-ヒドロキシテレフタルアミド等。

(4-(4-アミノフェニルスルフェニル)フェニル)-2-ヒドロキシテレフタルアミド、N,N'-ビス(4-(4-アミノフェニルスルホルニル)フェニル)-2-ヒドロキシテレフタルアミド、N,N'-ビス(4-(4-アミノフェニル)フェニル)-2-ヒドロキシテレフタルアミド、N,N'-ビス(4-(4-アミノベンゾイル)フェニル)-2-ヒドロキシテレフタルアミド、N,N'-ビス(4-(4-アミノベンジル)フェニル)-2-ヒドロキシテレフタルアミド等。

上記ジアミン化合物と重縮合させるテトラカルボン酸二無水物としては、例えばピロメリット酸二無水物、2,3,6,7-ナフタリンテトラカルボン酸二無水物、3,4,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,3,2',3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、3,4,3',4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、

ブタンテトラカルボン酸二無水物、4,4'-ビフタル酸二無水物等が挙げられる。

本発明において使用される上記一般式(I)及び一般式(II)で表わされる繰り返し単位よりなるポリアミドイミド樹脂は、前記一般式(III)で表わされるジアミン化合物と下記一般式(IV)



(式中R<sub>2</sub>は前記の意味を有する)で表わされるジアミン化合物を混合して、これらを前記テトラカルボン酸二無水物誘導体と重縮合させることにより製造することができる。

一般式(IV)で表わされるジアミン化合物としては、例えば、次の化合物があげられる。

脂肪族系ジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-メチレンジアニリン、4,4'-メチレンジアニリン、4,4'-エチレンジアニリン、4,4'-イソプロピリレンジアニリン、3,4'-オキシジアニリン、4,4'-オキシジアニリン、4,4'-チオジアニリン、3,3'-カルボニルジアニリン、4,4'-

カルボニルジアニリン、3,3'-スルホニルジアニリン、4,4'-スルホニルジアニリン、1,4-ナフタレンジアミン、1,5-ナフタレンジアミン、2,6-ナフタレンジアミン、1,3-ビス(メタアミノフェニル)-1,1,3,3'-テトラメチルジシロキサン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(3-アミノ-4-メチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン等の芳香族ジアミン等。

上記ジアミン化合物とテトラカルボン酸二無水物誘導体との重縮合反応は、公知の方法を用いて行うことができる。例えば、一般式(I)で示される繰り返し単位よりなるポリアミドイミド樹脂の場合は、不活性極性有機溶媒中で、前記一般式(III)で示されるジアミン化合物1当量に対してテトラカルボン酸二無水物誘導体を0.8~1.3当量配合し、-20~150℃、好ましくは0~60℃の温度で数十分間ないし数日間反応させ、ポリアミック酸を生成させ、さらにイミド化すること

により製造することができる。また前記一般式 (I) 及び一般式 (II) で示される繰り返し単位よりなるポリアミドイミド樹脂の場合は、前記一般式 (III) で示されるジアミン化合物に前記一般式 (IV) で示されるジアミン化合物 60 モル%以下を配合した混合物 1 当量に対して、テトラカルボン酸二無水物誘導体 0.8 ~ 1.3 当量配合して不活性極性有機溶媒中で反応させることによって製造することができる。

不活性極性有機溶媒としては、例えば、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチルカプロラクタム、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ピリジン、ジメチルスルホン、ヘキサメチルリン酸トリアミド等が挙げられる。

イミド化の方法としては、加熱により脱水閉環させる方法があげられる。その場合の加熱反応温度は、150 ~ 400℃、好ましくは180 ~ 350℃であり、反応時間は30秒ないし10時間、好ましくは5分間ないし5時間である。

量%よりも高くなると、成形性と接着性が低下する。

本発明で使用する導電性物質としては、例えば、銅、ニッケル、銀、白金、カーボンブラック、グラファイト、酸化スズ等の金属酸化物、硫化銅、硫化カドニウム等の導電性充填剤、鉄繊維、金属コート繊維、ステンレス繊維、黄銅繊維、炭素繊維等の導電性繊維、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリフェニレン等が挙げられる。

本発明の導電性樹脂組成物を製造するためには、前記ポリアミドイミド樹脂とエポキシ樹脂および導電性物質とを同じ溶媒で同時に混合分散させるか、あるいはポリアミドイミド樹脂とエポキシ樹脂とを溶解した溶液に導電性物質を配合し分散せればよい。

ポリアミドイミド樹脂およびエポキシ樹脂を溶解する溶媒としては、溶解性の高い、例えばN-メチル-2-ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ピリジン等のアミン系溶媒があげられる。

本発明では、ポリアミドイミド樹脂の固有粘度が0.1 dl/gよりも小さくなると溶媒への溶解性が悪くなり、5.0 dl/gよりも高くなるとフィルム形成能が悪くなり、また塗料にした場合粘度が高いためなど取扱いに問題が生ずる。

本発明の導電性樹脂組成物を構成する他の樹脂成分であるエポキシ樹脂としては、少なくとも二個以上のエポキシ基を有する樹脂が好ましく、例えば、臭素化エポキシ、エポキシノボラック、ビスフェノールA-エピクロロヒドリン、多官能性エポキシ、脂肪族エポキシ、脂環族エポキシ、フッ素含有エポキシ、エポキシ変性樹脂等が挙げられる。

本発明の導電性樹脂組成物は前記ポリアミドイミド樹脂と前記エポキシ樹脂とを配合することによって得られるが、その配合割合はポリアミドイミド樹脂60 ~ 99重量%に対して、エポキシ樹脂40 ~ 1重量%の範囲にあることが必要である。ポリアミドイミド樹脂の配合割合が60重量%よりも低くなると、耐熱性が低下し、また、99重

本発明の導電性樹脂組成物には、必要に応じて他の樹脂、難燃剤、可塑剤、界面活性剤等を加えることもできる。

本発明の導電性樹脂組成物は、溶媒に溶解して導電性塗料、導電性インキ又は導電性ペーストとして使用することができるが、さらに成膜化して導電性シート、導電性形成剤としてあるいは成膜化後さらに加熱し半硬化状態で使用する導電性接着剤としても使用することができ、広範囲な用途に有用である。

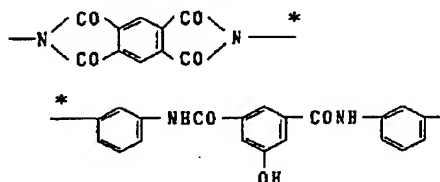
#### (実施例)

次に実施例によって本発明を詳細に説明する。

#### 実施例 1

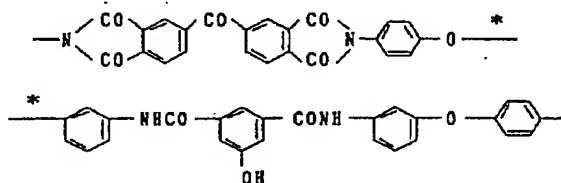
N,N'-ビス(3-アミノフェニル)-5-ヒドロキシイソフタルアミド18g(50ミリモル)とピロメリット酸二無水物11g(50ミリモル)をN-メチル-2-ピロリドン150ccに溶解し、窒素雰囲気下、室温で6時間反応させて、ポリアミック酸溶液を得た。このポリアミック酸溶液を200℃で2時間加熱し、脱水環化反応を行なっ

た。放冷後、重合体溶液を大量のメタノール中に注ぎ入れた。析出した固体を濾別し、濾過物を洗浄、乾燥し、下式の繰り返し単位よりなる本発明のポリアミドイミド樹脂を得た。該樹脂の固有粘度は0.65 dl/gであった。



上記の繰り返し単位からなるポリアミドイミド樹脂1gに対して、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポコート828、シェル化学社製)0.4g、銅粉8g、ジメチルアセトアミド7gを混合、ボールミルで分散して本発明の導電性塗料を得た。これは長時間の保存にも沈澱物の生成は認められなかった。これをワイヤーバーでポリイミド樹脂フィルム(商品名:カプトン:DuPont社製)からなる支持体上に塗布、乾燥後、更に約150℃で3時間加熱して厚み約10μmの導電性樹脂膜を

り返し単位よりなる本発明のポリアミドイミド樹脂を得た。該樹脂の固有粘度は0.54 dl/gであった。



上記の繰り返し単位からなるポリアミドイミド樹脂1gに対して、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポコート828、シェル化学社製)0.4g、カーボンブラック8g、ジメチルアセトアミド7gを混合、ボールミルで分散して得た本発明の導電性塗料を銅箔上に塗布、乾燥して、導電層を形成し、導電性接着テープを作成した。該導電層にアルミ板を貼り合わせた後、200℃で1時間加熱して固着させた。この銅箔とアルミ板間の導電率は約 $10^{-3} \Omega/\text{cm}$ であった。このアルミ基板を約200℃で24時間加熱した後でもこの銅

箔とアルミ基板との接着力は変わらず、本発明による導電性樹脂組成物が強固であることを確認した。

これを200℃で24時間加熱しても外観上の変化は一切なく、導電率の変化も認められなかった。更に、この導電性樹脂膜上にN-メチル-2-ピロリドン溶媒を滴下しても溶解や膨潤現象は一切認められなかった。

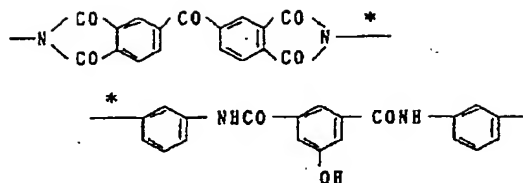
#### 実施例2

N,N'-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)-5-ヒドロキシイソフタルアミド27.3g(50ミリモル)と3,4,3',4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物16g(50ミリモル)をN-メチル-2-ピロリドン150mlに溶解し、窒素雰囲気下、室温で6時間反応させて、ポリアミックス酸溶液を得た。このポリアミックス酸溶液を200℃で2時間、250℃で1時間加熱し、脱水環化反応を行なった。放冷後、重合体溶液を、大量のメタノール中に注ぎ入れた。析出した固体を濾別し、濾過物を洗浄、乾燥し、下式で表わされる繰

り返し単位よりなる本発明のポリアミドイミド樹脂を得た。該樹脂の固有粘度は0.68 dl/gであった。

#### 実施例3

N,N'-ビス(3-アミノフェニル)-5-ヒドロキシイソフタルアミド18g(50ミリモル)と3,4,3',4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物16g(50ミリモル)をN-メチル-2-ピロリドン150mlに溶解し、窒素雰囲気下、室温で6時間反応させて、ポリアミックス酸溶液を得た。このポリアミックス酸溶液を200℃で2時間、250℃で1時間加熱し、脱水環化反応を行なった。放冷後、重合体溶液を大量のメタノール中に注ぎ入れた。析出した固体を濾別し、濾過物を洗浄、乾燥し、下式で表わされる繰り返し単位よりなる本発明のポリアミドイミド樹脂を得た。該樹脂の固有粘度は0.68 dl/gであった。



上記の繰り返し単位からなるポリアミドイミド樹脂 1 g と  $\alpha$ -クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (BSCN 195-6、住友化学工業社製) 0.6 g を  $N$ -メチル-2-ピロリドン溶媒 4 g に溶かし、更に銀粉 2.4 g とニッケル粉 4.3 g を分散して本発明の導電性ペーストを得た。これをリードフレームに塗布、乾燥後、該リードフレーム上に IC シリコンチップを加圧しながら 200℃ で 3 時間加熱し、接着させた。これを 300℃ の雰囲気中に 6 時間放置してもそのチップは剥がれることはなかった。

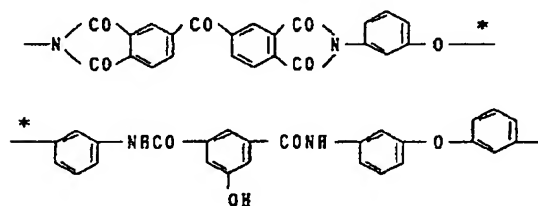
#### 実施例 4

実施例 2 の  $N,N'$ -ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)-5-ヒドロキシイソフタルアミド 27.3 g (50 ミリモル) を  $N,N'$ -ビス(4-アミノ-3,5

の銅箔とアルミ板間の導電率は、約  $10^{-2} \Omega/\text{cm}$  であった。このアルミ基板を約 200℃ で 24 時間加熱した後でも、銅箔とアルミ基板との間の接着強度の低下はなかった。

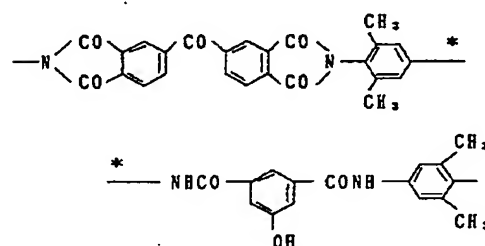
#### 実施例 5

実施例 2 の  $N,N'$ -ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)-5-ヒドロキシイソフタルアミド 27.3 g (50 ミリモル) を  $N,N'$ -ビス(3-(3-アミノフェノキシ)フェニル)-5-ヒドロキシイソフタルアミド 27.3 g (50 ミリモル) に代えた以外は同じ方法で合成して、下式で表わされる繰り返し単位よりなる本発明というポリアミドイミド樹脂を得た。該樹脂の固有粘度は 0.60 dl/g であった。



#### 開平 4-168156 (7)

ジメチルフェニル)-5-ヒドロキシイソフタルアミド 20.7 g (50 ミリモル) に代えた以外は全く同じ方法で合成して、下式で示される繰り返し単位よりなる本発明のポリアミドイミド樹脂を得た。この樹脂の固有粘度は 0.56 dl/g であった。



上記の繰り返し単位からなるポリアミドイミド樹脂 1 g に対して、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (エポコート 828、シェル化学社製) 0.5 g、カーボンブラック 8 g、ジメチルアセトアミド 7 g を混合、ボールミルで分散して得た本発明の導電性塗料を銅箔上に塗布、乾燥して導電性接着テープを作成した。これをアルミ板上に貼り合わせ、200℃ で 1 時間加熱して固着させた。こ

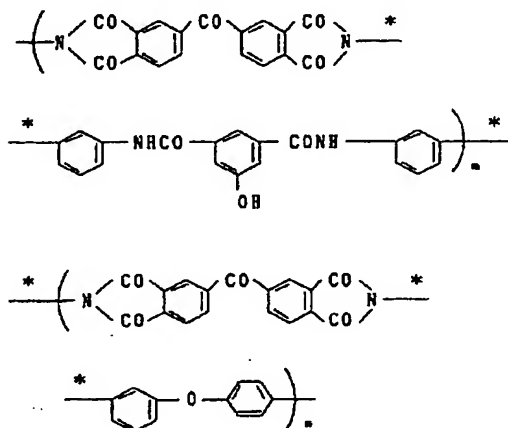
上記の繰り返し単位よりなるポリアミドイミド樹脂 1 g と  $\alpha$ -クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (BSCN 195-6、住友化学工業社製) 0.6 g を  $N$ -メチル-2-ピロリドン溶媒 4 g に溶かし、更に銀粉 2.4 g とニッケル粉 4.3 g を分散して、本発明の導電性ペーストを調整した。得られた導電性ペーストをリードフレーム上に塗布し、乾燥させた後、該リードフレームに IC シリコンチップを加圧しながら 200℃ で 3 時間加熱し、接着させた。これを 300℃ の雰囲気中に 6 時間放置してもチップが剥がれることはなかった。

#### 実施例 6

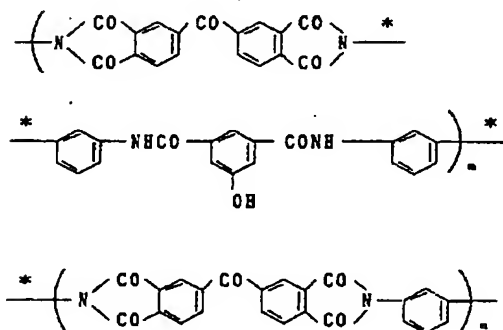
$N,N'$ -ビス(3-アミノフェニル)-5-ヒドロキシイソフタルアミド 8.9 g (25 ミリモル)、3,4'-オキシジアニリン 4.9 g (25 ミリモル) と 3,4,3',4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 16.1 g (50 ミリモル) を  $N$ -メチル-2-ピロリドン 150 ml に溶解し、窒素雰囲気下、室温で 6 時間反応させて、ポリアミック酸溶液を得た。



このポリアミミック酸溶液を200℃で24時間加熱し、脱水環化反応を行った。放冷後、重合体溶液を大量のメタノール中に注ぎ入れた。析出した固体を濾別し、濾過物を洗浄、乾燥し、下式で表わされる繰り返し単位よりなる本発明というポリアミドイミド樹脂を得た。該樹脂の固有粘度は0.66 dl/gで、



mとnであった。



上式で得られたポリアミドイミド樹脂1gに対して、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポコート828、シェル化学社製）0.4g、カーボンブラック8g、ジメチルアセトアミド7gを混合、ボールミルで分散して得た本発明の導電性塗料を銅箔上に塗布、乾燥して導電性接着テープを作成した。これをアルミ板に貼り合せ200℃、1時間加熱して固着させた。この銅箔とアルミ板間の導電率は約 $10^{-3} \Omega/\text{cm}$ であった。該貼り合せアルミ板を200℃で24時間加熱した後でも、銅箔とアルミ板間の接着強度の低下はなかった。

上式で得た本発明というポリアミドイミド樹脂1gを実施例4と同じ方法で本発明の導電性樹脂組成物を調製して銅箔上に塗布、乾燥して導電性接着テープを作成した。この導電性テープをアルミ板に貼り合わせ、200℃、1時間加熱し固着させたところ、銅箔とアルミ板間の導電率は約 $10^{-3} \Omega/\text{cm}$ であった。

この貼り合せたアルミ板を約200℃で24時間加熱した後でも、銅箔とアルミ基板との間の接着強度の低下は認められなかった。

#### 実施例7

実施例6の3,4'-オキシジアニリン4.9g（25ミリモル）をm-フェニレンジアミン2.7g（25ミリモル）に代えた以外は全く同じ方法で、下式で表わされる繰り返し単位よりなるポリアミドイミド樹脂を得た。この樹脂の固有粘度は0.63 dl/gであり、mとnであった。

#### （発明の効果）

本発明の導電性樹脂組成物は、優れた塗料安定性、導電性、耐熱性、耐溶剤性、接着性を有し、例えば、導電性塗料、導電性インキ、導電性シートおよび半導体素子のダイボンディングに使用する導電性接着剤など種々の用途に有用である。

特許出願人 株式会社巴川製紙所